

p-633-1 (20)

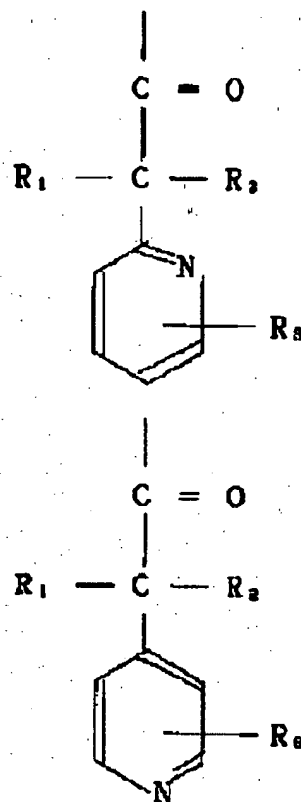
ETHYLENE REMOVER AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP6025328
Publication date: 1994-02-01
Inventor: IJIRI MAKIKO; TANAKA MAKOTO
Applicant: KAWASAKI STEEL CO
Classification:
- international: A01N3/02; A23B7/144; C08F8/20; C08F8/30;
A01N3/00; A23B7/144; C08F8/00; (IPC1-7): C08F8/20;
A01N3/02; A23B7/144; C08F8/30
- european:
Application number: JP19920181381 19920708
Priority number(s): JP19920181381 19920708

Report a data error here

Abstract of JP6025328

PURPOSE: To obtain a novel ethylene-removing agent useful for maintaining the freshness of vegetables and flowers by bringing a specific polymer into contact with bromine. **CONSTITUTION:** A polymer having side chains of formula I and formula II (R1 to R3 are H, halogen, alkyl) is dissolved in an organic solvent such as chloroform and bromine is poured into the solution under stirring to prepare the objective ethylene remover as a complex of polymer and bromine. This polymer is obtained by lithiating alkylpyridines having methines in the 2- and 4-positions and allowing the product to react with a polymer bearing alkoxycarbonyl on its side chains.



Best Available Copy

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-25328

(43) 公開日 平成6年(1994)2月1日

(51) IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/20	MGR	7308-4J		
A 0 1 N 3/02		7457-4H		
A 2 3 B 7/144		9281-4B		
C 0 8 F 8/30	MHA	7308-4J		
		9281-4B		
			A 2 3 B 7/144	
			審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)	

(21) 出願番号 特願平4-181381

(22) 出願日 平成4年(1992)7月8日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 井尻 真樹子

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72) 発明者 田中 信

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(74) 代理人 弁理士 小林 英一

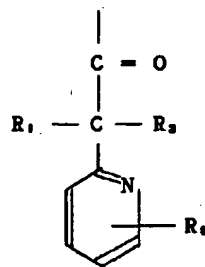
(54) 【発明の名称】 エチレン除去剤およびその製造方法

(57) 【要約】

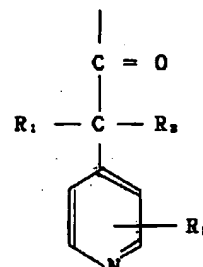
【目的】 エチレンは、植物の老化ホルモンであり、青果物や花卉の鮮度を保持するためには除去することが効果的である。本発明は、低濃度のエチレンでも効率的にかつ安全に除去することのできる新規な物質およびその製造方法を提案する。

【構成】 下記の化学構造式 (1) および/または (2) で表される側鎖を有するポリマーと臭素との複合体。

【化1】



化学構造式 (1)



化学構造式 (2)

但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子あるいはアルキル基を表す。

1

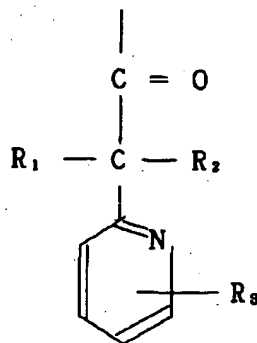
2

【特許請求の範囲】

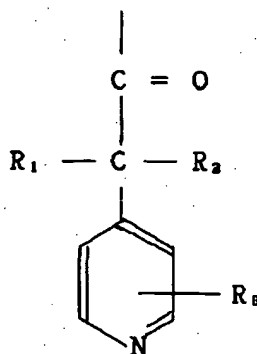
【請求項1】 下記の化学構造式(1)および/または(2)で表される側鎖を有するポリマーと臭素との複合*

*体。

【化1】



化学構造式(1)



化学構造式(2)

但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、あるいはアルキル基を表す。

【請求項2】 有効成分が請求項1記載の複合体である 20
ことを特徴とするエチレン除去剤。

【請求項3】 2-位あるいは4-位にメチル基を有するアルキルピリジン類をアルキルリチウムによりリチオ化し、これにアルコキシカルボニル基を側鎖に有するポリマーを反応させ、得られたポリマーを臭素と接触させることを特徴とするエチレン除去剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、青果物あるいは花卉の鮮度保持に利用可能な、エチレンガスの除去剤及びその 30
製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンは植物の老化ホルモンであり、果実の成熟促進、葉または花の離脱促進などの生理作用を示すことが知られている。そのため、青果物あるいは花卉の鮮度を保持するためには、エチレンガスを除去することが効果的であり、種々の方法によるエチレン除去を目的とした鮮度保持剤が開発されている。

【0003】エチレン除去剤には、エチレン吸着剤とエチレン分解剤及びこれらの併用タイプがあり、それらの 40
例を以下に示す。

① 多孔質の活性炭やゼオライトにエチレンを吸着させるもの

② 貴金属を活性炭やゼオライトなどに担持した触媒で、エチレンを酸化分解するもの

③ 過マンガン酸カリウムをゼオライトに担持したもので、エチレンを酸化分解するもの

④ ハロゲン化合物を活性炭などに担持したもので、エチレンを酸化またはハロゲン化するもの

等がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのエチレン除去剤は以下の欠点を有している。①の吸着型のエチレン除去剤は、エチレン吸着量が低く、かつ物理吸着であるため低濃度のエチレンを効率的に除去することは不可能である。更に水などのエチレンより易吸着性の物質が共存すると、吸着したエチレンが脱着する現象が観察される。

【0005】②、③、④はエチレンを化学的に分解するものであるが、②は原料が高価である、また、③および④は毒性がある上に、エチレンから化学的に変換された物質の影響があるなどの問題点を有している。なお、最近の研究によれば、植物ホルモンとしてのエチレンは、かなり低濃度でも植物の老化を促進することが明らかとなっている。花卉の例をあげると、カーネーションの場合は0.25ppm、カトレアの場合は0.002 ~ 0.1ppm、バラの場合は0.3ppm程度の低エチレン濃度でもしおれ、花卉の離脱などが生じてしまう。

【0006】そこで本発明は、低濃度のエチレンでも効率的にかつ安全に除去することの可能な、新規物質およびその製造方法を提案することを目的とするものである。なお、本発明者らが開発したエチレン除去剤はハロゲン化能を有するポリマーであるが、類似物質が A. Ake 40
lah らによりEur. polym. J.、24(11)'1111 ~ 1114(1988)に報告されている。

【0007】ここに報告されている物質はポリメチルメタクリレートに2-メチルピリジン化学修飾したものの還元体と臭素との複合体であるが、本発明の複合体とは異なり、またその複合体で臭素化している対象はスチレンやナフトールなどの含芳香族化合物であり、エチレンなどの脂肪族系オレフィンに対する臭素化については全く開示されていない。

50 【0008】また、さらにその製造方法は、以下に示す

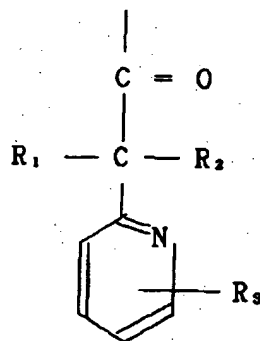
3

ように多くの合成工程が必要であり、かつ毒性の高いヒドラジンを經由しており、工業的な製造が困難である。また、原料としてジビニルベンゼンで架橋したPMMAを用いており、これが反応時間を長くする原因となっていた。架橋したPMMAは、溶剤に溶解しないため、溶液中の臭素化反応については臭素化剤の回収が容易であり、それが利点となっているが、かえってそのために修飾反応に時間がかかる。また、反応後の洗浄操作はソックスレー抽出によらなければならず実験例では数日という長い期間を要する。また、表面の状態によっては臭素化の効率が非常に悪いことなど多くの問題があり、その点からも工業的な製造が困難である。

【0009】(1) 2-メチルピリジンのリチオ化工程

(2) 生成物の洗浄工程(ソックスレー抽出)

(3) ヒドラゾン合成工程



化学構造式(1)

【0013】化学構造式(1)と(2)で表される側鎖の構造の中でR₁、R₂、R₃は、互いに独立して水素原子あるいはハロゲン原子あるいはアルキル基をあらわす。臭素との複合体とは、臭素がピリジン環の窒素原子上に錯体として存在する場合および/またはポリマーに吸着されている状態および/または式(1)、(2)の物質が臭素化されたもの、および/またはその状態が混在しているものをいい、また同様に、臭素と臭化水素の両方が複合体を形成している場合でもよい。ポリマーの主鎖部の化学構造については特別に制限はなく、このエチレン吸収剤の使用方法に応じて、好ましい使用形態(たとえばフィルム、シート、粒状など)をとるのに適した化学構造および分子量であればよい。

【0014】本発明のポリマーを得る方法としては、大きく分けて2種類ある。第1に、構造式(1)または(2)で表される基を有するモノマーを重合させる方法である。第2にポリマーに、化学構造式(1)および/または(2)で表される側鎖が生成するように、化学修飾する方法である。また本発明は、上記した複合体をエチレンガス吸収剤として用いることである。

4

* (4) アルカリによる還元工程

(5) 臭素化工程

【0010】

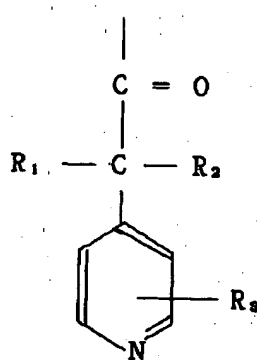
【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、上記の臭素化剤製造法を簡便かつ安全に行う方法を検討し、上記2、3、4の工程を行わずに製造した臭素との複合体が、空気中のエチレンガスを吸収することを見出し、かつ生成すると予想されるエチレンのハロゲン化誘導体とその空気中に存在しないことを確認し、本発明を成すに至った。

【0011】すなわち、本発明は、下記の化学構造式

(1) および/または(2)で表される側鎖を有するポリマーと臭素との複合体である。

【0012】

【化2】



化学構造式(2)

【0015】青果物または花卉の鮮度保持を目的としたエチレンガス吸収剤の使用形態例を以下に示すが本発明の使用方法はこれに限定されるものではない。

① 粒子またはペレット状吸収剤を袋詰めし、青果物または花卉と共に貯蔵容器に入れて用いる。

② 粒子状、ペレット状またはフィルム状吸収剤をシート状に加工し、青果物または花卉と共に貯蔵容器に入れて用いる。

【0016】③ フィルム状吸収剤を青果物または花卉を入れる段ボールなどの内面に取り付けて用いる。

④ フィルム状吸収剤で青果物または花卉を直接包装する。

また本発明は、上記した複合体の製造方法である。すなわち、2-位あるいは4-位にメチン基を有するアルキルピリジン類を、アルキルリチウムによりリチオ化し、これにアルコキシカルボニル基を側鎖に有するポリマーと反応させ、得られたポリマーを臭素と接触させることを特徴とする。

【0017】原料ポリマーとしてはポリメタクリル酸メチルまたはポリアクリル酸メチルに、2-メチルピリジ

ン、4-メチルピリジンなどを求核置換反応によって側鎖に導入することによる。原料ポリマーは架橋していないものを選択する。アルコキシカルボニル基を側鎖に有するポリマー原料としては、架橋していないポリメタクリル酸あるいはポリアクリル酸メチルのホモポリマー、他のモノマーとのコポリマーまたは、他のポリマーにアクリル酸メチルやメタアクリル酸メチルをグラフトしたものがあげられる。架橋したものであるとピリジン環の導入反応が進みにくいばかりか、まったく起こらないことさえあり、非常に不経済である。また、架橋ポリマーであると、ポリマー形状はピリジン環導入反応が進行しにくいビーズ状、あるいは反応は進行するかもしれないがその後の取扱困難な粉状に限定される。本方法では、反応の時点で溶媒に溶解して均一反応となるため、反応は速く、短時間に終了する。製造されたポリマーはなお各種有機溶媒に溶解するため、ビーズ状にも、フィルム状にも加工が可能である。

【0018】2-位あるいは4-位にメチン基を有するアルキルピリジン類をアルキルリチウムによりリチオ化する方法の原料であるアルキルピリジンとしてはピリジンの2、4または6位にメチル、エチル、プロピル基などを有するものが好ましく、具体的には2-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-メチルピリジン、4-エチルピリジン、2、4-ジメチルピリジン、2、3-ジメチルピリジン、2、5ジメチルピリジン、2、6-ジメチルピリジン、3、4-ジメチルピリジン、5-エチル-2-メチルピリジン等、あるいはこれらの混合物が好適に用いられる。

【0019】アルキルリチウムとしては、通常のリチオ化試薬が使用可能であるが、*n*-ブチルリチウムが好ましく用いられる。反応溶媒は反応に不活性でポリマーを溶解するものであればよく、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等、あるいはこれらと、ポリマーを溶解せず反応に関与しない溶媒との混合物が好適に用いられ、いずれも乾燥精製したものが好ましい。

【0020】リチオ化は通常行われている方法によるが、前記アルキルピリジン類を反応溶媒に溶解して窒素下低温で攪拌し、アルキルリチウムの反応溶媒溶液を低温を保ちながら滴下する。このときの温度は、-30℃以上-10℃以下が好ましい。温度は低すぎれば反応速度上不利であるし、高すぎれば副反応が無視できなくなるからである。つぎに原料ポリマーを反応溶媒に溶解したものを、リチオ化したアルキルピリジン類に低温で滴下する。溶媒の量は原料ポリマーの分子量によっても異なるが、ポリマーに対し100部から600部である。これより少ないとポリマーが溶解しなくなり、不均一反応となって反応に支障をきたす。また、これよりも多ければ不経済となる。反応時間は通常1時間から3時間を要する。反応温度は-25℃から-15℃であり、温度が高すぎ

ると副生物が多くなり、低すぎると反応時間が長くなるのでこの範囲に調整する。徐々に室温まで昇温するが、このあと反応率によっては、反応温度を高め還流させて反応を行うが、通常は室温での反応で十分である。反応後、生成物の単離方法としては、種々の方法が選択できるが、反応物を水に投入してろ過・洗浄・乾燥する方法が、生成物の単離・精製が効果的に行えるので好ましく用いられる。このようにして化学構造式(1)、(2)に示す構造の物質が得られる。

【0021】臭素との接触方法には種々の方法が利用可能であるが、最も簡単な方法として構造式(1)、(2)に示した物質をクロロホルムなどの有機溶媒に溶解あるいは懸濁させ、かくはんしながら臭素を注ぎ、生成した沈殿あるいは懸濁物をろ過することにより、式(1)、(2)に示した部分構造を持つ化合物の臭素複合体を得る。臭素との接触方法としてはそのほかに、本物質をシート状にして、臭素蒸気を用いて付加させてもよい。またビーズ状に成形し、カラムに充填して臭素ガスを含むガスを流通させることによって付加させてもよい。

【0022】以下に実施例を用いて本発明を詳述する。

【0023】

【作用】本発明の、前記した化学構造式(1)および/または(2)で表される側鎖を有するポリマーと臭素の複合体は臭いもなく、ハンドリング性が極めて良好である。この複合体がエチレン除去剤として作用するのは、エチレンが複合体に吸着乃至吸収されると同時に、臭素と反応してジプロムエタンに化学的に変換されているからと考えられる。

【0024】

【実施例】

実施例1

還流冷却器、滴下ロート、シリコン栓を付した500ccの三口丸底フラスコを十分に乾燥し、窒素雰囲気とした。脱水精製したテトラヒドロフラン200ccを乾燥した注射器を用いてフラスコに注入し、マグネチックスターラーで攪拌した。さらに2-メチルピリジン14.5cc(147mmol)を注射器で注入した。低温浴(冷媒エタノール)でフラスコを-20℃に冷却し、滴下ロートからブチルリチウムのヘキサン溶液100ccを2時間かけて滴下した。滴下終了後、浴温度を-10℃に維持し、30分間攪拌を続けた。これにポリメタクリル酸メチル(住友化学製スミベックスB)の再沈殿精製品(使用溶剤:メタノール-ベンゼン系)10gを脱水精製したテトラヒドロフラン200ccに溶解したものを1.5時間かけて滴下した。滴下終了後室温で14時間攪拌を続けた。14時間後、80℃の湯浴で1.5時間加熱攪拌した後、少しずつ水中に投入し、淡黄色の固体を得た。これをろ過して水で洗浄し、減圧加熱乾燥して、18.24gの淡黄色の粉末を得た。得られた粉末をクロロホルム-エタノール系で再沈殿精製した。こ

7

の沈殿をろ過乾燥後、橙色の粉末 17.17 g を得た。元素分析の結果、この物質の窒素含有量は 5.31 mmol/g であった。

【0025】得られた物質 1.8979 g (10 mmol 窒素ベース) を 40 cc のクロロホルムに溶解し、臭素 (10 mmol) の四塩化炭素溶液 6.4 ml を滴下すると黄色の沈殿が生じた。滴下終了後、室温で 14 時間攪拌を行い、濾取してクロロホルムで洗浄し、風乾後、真空乾燥して 2.69 g の臭素複合体を得た。臭素は、過剰のヨウ化カリウムの存在下、酸性でチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて滴定することにより定量した。分析の結果、この物質の臭素含有量は 1.68 mmol/g であった。

【0026】この臭素複合体を用いてエチレン吸収能を調査した。163 cc のナスフラスコに上記臭素付加物を所定量秤入れ、シリコンのダブルキャップをかぶせた。エチレンガスを所定量注入したのち、30分、1時間、2時間、4時間、8時間、24時間ごとに気相のサンプリングを行い、ガスクロマトグラフにてエチレン残留量を分析した。実験に用いた臭素複合体と注入したエチレンガスの量を表 1 に示す。

【0027】

【表 1】

実験番号	試料量	エチレン量
1	0.10 g	0.04 cc
2	0.10 g	0.2 cc

8

【0028】上記のうち実験 1、2 のエチレン濃度を初期値とした残留エチレン濃度の経時変化を例として図 1 に示す。短時間にエチレンが吸収されていることがわかる。またさらに実験 2 において蒸留水 100 マイクロリットルを加えて水飽和状態で実験を行ったが、8 時間後のエチレン残留量は 0 ppm であり、戻り現象がないことを確認した。

【0029】実施例 2

実施例 1 の 2-メチルピリジンの替わりに同量の 4-メチルピリジンを用いた他は実施例 1 と全く同じ操作ならびに実験を行ったところ、実施例 1 とほぼ同じ効果が得られた。

【0030】

【発明の効果】以上のように本発明による物質は、高いエチレン臭素化能をもち、植物の産生するエチレンを戻り現象なく迅速に吸収できる。また本発明の物質は、本発明の方法により、安全にかつ比較的容易に作ることができ、青果物や花卉の梱包材として広く利用でき、鮮度保持の効果は大きい。

20 【図面の簡単な説明】

【図 1】フラスコ気相中での残留エチレン濃度と経過時間との関係を示すグラフである。

【図 1】

